

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226419

(P2001-226419A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	4 J 0 1 1
2/44		2/44	A 4 J 0 2 7
299/02		299/02	
299/04		299/04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111000(P2000-111000)

(22) 出願日 平成12年4月12日 (2000. 4. 12)

(31) 優先権主張番号 特願平11-350029

(32) 優先日 平成11年12月9日 (1999. 12. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年10月22日主催の 社団法人強化プラスチック協会「44th FRP CON-EX' 99 in NAGOYA」において文書をもって発表

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673-8

(72) 発明者 山本 富生

埼玉県本庄市四方田13

(72) 発明者 三浦 賢治

群馬県伊勢崎市堀口町110社宅101

(72) 発明者 千代 英毅

神奈川県川崎市高津区溝の口3-22-40

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

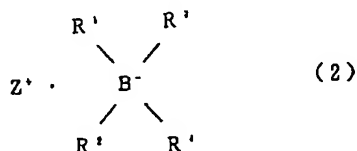
(54) 【発明の名称】 注型硬化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性を有し、伸び率が大きく、韌性の高い注型硬化物を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂及び／又はビニルエステル樹脂100重量部、(B) 粉状の充填材0~300重量部及び(C) 例えば、一般式(1) $D^+ \cdot A^-$ (D^+ は可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有する色素陽イオン、 A^- は各種陰イオンを示す。) で表される可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有する陽イオン色素と、一般式(2)

【化1】



(Z^+ は任意の陽イオン、 R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基等を示す。) で表される有機ホウ素化合物からなる光重合開始剤0.1~10重量部を含有する光硬化性樹脂組成物に光を照射して注型硬

化させる注型硬化物の製造方法である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂及び／又はビニルエステル樹脂100重量部、(B) 粉状の充填材0～300重量部、並びに(C) 紫外光から近赤外光領域の範囲内のいずれかに感光性を有する一種又は二種以上の光重合開始剤0.1～10重量部を含有する光硬化性樹脂組成物に光を照射して注型硬化させることを特徴とする注型硬化物の製造方法。

【請求項2】 (C) 紫外光から近赤外光領域の範囲内のいずれかに感光性を有する光重合開始剤が、

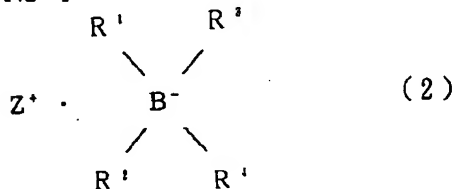
①一般式(1)



(式中、 D^+ は可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有するメチン、ポリメチン、シアニン、キサンテン、オキサジン、チアジン、アリールメタン又はピリリウム系色素陽イオンであり、 A^- は各種陰イオンを示す。) で表される可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有する陽イオン色素と、

一般式(2)

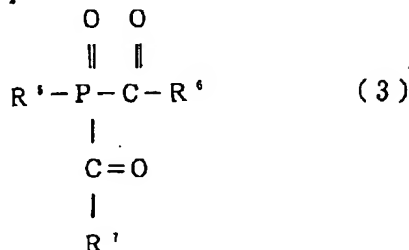
【化1】



(式中、 Z^+ は任意の陽イオンを示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アシル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換シリル基を示す。) で表される有機ホウ素化合物からなる可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤、

②一般式(3)

【化2】



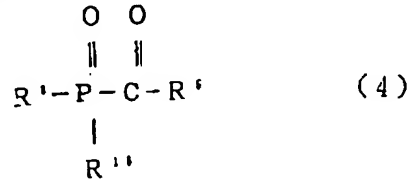
(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール

2

基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換複素環基を示す) で表されるビスアシルホスフィンオキサイド化合物からなる紫外光から可視光領域に感光性を有する重合開始剤、

③一般式(4)

【化3】



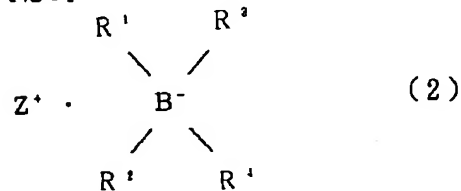
(式中、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換複素環基を示す。) で表されるアシルホスフィンオキサイド化合物からなる紫外光から可視光領域に感光性を有する光重合開始剤、並びに

④ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびこれらの誘導体から選ばれる紫外線重合開始剤から選ばれる光重合開始剤である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ビニルエステル樹脂がビスフェノール型である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 (C) 紫外光から近赤外光領域の範囲内のいずれかに感光性を有する光重合開始剤に、一般式(2)

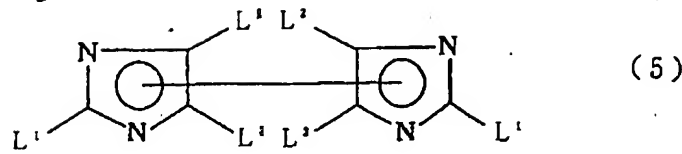
【化4】



(式中、 Z^+ は任意の陽イオンを示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アシル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換シリル基を示す。) で表される有機ホウ素化合物及び酸性化合物からなる重合開始剤、あるいは上記一般式(2)で表される有機ホウ素化合物、酸性化合物及び一般式

(5)

【化5】



(式中、 L^1 、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基を示す。)で表されるヘキサアリールビミダゾール化合物からなる重合開始剤を組み合わせることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 樹脂組成物への光照射が、可視光ランプを光源としてなされるものである請求項1〜4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 可視光ランプが、波長領域380〜450nmの光を照射するものであり、かつ該波長領域の光の照度が10mW/cm²以上である請求項5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、注型硬化物の製造方法に関し、詳しくは耐熱性を有し、伸び率が大きく、韌性の高い注型硬化物が得られる不飽和ポリエステル樹脂及び／又はビニルエステル樹脂組成物を光硬化させることにより注型硬化物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、樹脂組成物を注型硬化させて得られる注型硬化物の用途としては、人造大理石注型、電気部品の封入などがある。これらの注型硬化物を得るための樹脂成分としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が使用されているが、成形時の硬化収縮や硬化による発熱、成形物の使用時にかかる冷却サイクルにおいてクラックが発生するという問題点があった。そのため樹脂組成物の組成を工夫することにより、注型硬化物の韌性を向上させる処方とられていたが、樹脂組成物の組成以外に根本的に韌性を向上させる試みはなされていなかった。また、人造大理石注型の分野では、従来のゲルコートを使用する方法に替えてゲルコートを使用しない人造大理石の注型法が開発され、成形サイクルの向上が図られたが、いずれにしても成形は熱硬化により行なわれるため可使時間に制約があり、アフターキュアも必要であるため、硬化に長時間を要し、成形サイクルを向上させる点でも限界に近い状態であった。更に、注型硬化物を耐熱性の必要な用途に供する場合、注型硬化物の耐熱性を向上させようとすると韌性が低下してしまうのでクラックの発生が避けられず、このため耐熱性と韌性の二つの特性を両立させる注型硬化物を得ることができる製造方法が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、樹脂成分と*

して不飽和ポリエステル樹脂及び／又はビニルエステル樹脂組成物を用い、耐熱性があり、伸び率が大きく、韌性の高い注型硬化物を製造する方法を提供することを目的とするものである。

10 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の光重合開始剤を用いることにより、上記目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A)不飽和ポリエステル樹脂及び／又はビニルエステル樹脂100重量部、(B)粉状の充填材0〜300重量部、並びに(C)紫外光から近赤外光領域の範囲内のいずれかに感光性を有する一種又は二種以上の光重合開始剤0.1〜10重量部を含有する光硬化性樹脂組成物に光を照射して注型硬化させることを特徴とする注型硬化物の製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の注型硬化物の製造方法において、(A)成分として不飽和ポリエステル樹脂あるいはビニルエステル樹脂(以下、両樹脂を併せて樹脂等と呼ぶこともある)のうち、少なくともその一つを使用する。不飽和ポリエステル樹脂とは、多価アルコールと不飽和多塩基酸(及び必要に応じて飽和多塩基酸)とのエステル化反応による縮合生成物(不飽和ポリエステル)を、スチレンのような重合性モノマーに溶解したものであり、「ポリエステル樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1988年発行)や「塗料用語辞典」(色材協会編、1993年発行)などに記載されている樹脂である。また、ビニルエステル樹脂とは、エポキシアクリレート樹脂とも呼ばれ、一般にグリシジル基(エポキシ基)を有する化合物と、アクリル酸などの重合性不飽和結合を有するカルボキシル化合物のカルボキシル基との開環反応により生成する重合性不飽和結合を持った化合物(ビニルエステル)を、スチレンのような重合性モノマーに溶解したものであり、「ポリエステル樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1988年発行)や「塗料用語辞典」(色材協会編、1993年発行)などに記載されている樹脂である。

【0006】不飽和ポリエステル樹脂の原料として用いられる不飽和ポリエステルとしては、公知の方法により製造されたものを用いることができる。具体的にはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の重合性不飽和結合を有していない多塩基酸又はその無水物とフマル酸、マレ

イン酸、イタコン酸等の重合性不飽和多塩基酸又はその無水物を酸成分とし、これとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の多価アルコールをアルコール成分として反応させることにより製造されるものである。

【0007】また、ビニルエステル樹脂（エポキシアクリレート系樹脂）の原料として用いられるビニルエステルとしては、公知の方法により製造されるものを用いることができ、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸、例えばアクリル酸又はメタクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート、あるいは飽和ジカルボン酸及び／又は不飽和ジカルボン酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシル基の飽和ポリエステル又は不飽和ポリエステルにエポキシ基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステル基を反応させて得られる飽和ポリエステル又は不飽和ポリエステルのポリエステル（メタ）アクリレートが挙げられる。原料のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等に代表されるビスフェノール型のジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体である。

【0008】末端カルボキシルポリエステル（ビニルエステル原料）の製造に用いる飽和ジカルボン酸としては、活性不飽和基を有していないジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸としては、活性不飽和基を有しているジカルボン酸、例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の多価アルコールが挙げられる。ポリエステル（メタ）アクリレートの製造に用いるエポキシ基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとしては、グリシジルメタクリレートが代表例として挙げられ

る。

【0009】（A）成分の不飽和ポリエステルあるいはビニルエステルは、不飽和度の比較的高いものが好ましく、不飽和基当量（不飽和基1個当たりの分子量）が100～800程度のものが好ましい。不飽和基当量が100未満のものは合成することができず、また、不飽和基当量が800を超えると高硬度の硬化物を得ることができない。（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂あるいはビニルエステル樹脂は、通常、前記の不飽和ポリエステルあるいはビニルエステルにスチレンモノマーに代表される不飽和基を有するモノマー（反応性希釈剤）を配合したものである。不飽和基を有するモノマーは、複合材料を製造する際に繊維強化材及びフィラーとの混練性含浸性を高め、かつ成形製品の硬度、強度、耐薬品性、耐候性等を向上させるために重要であり、耐食性能を向上させるためには特にスチレンモノマーが有効である。不飽和基を有するモノマーの添加量は、不飽和ポリエステルあるいはビニルエステル100重量部に対して10～250重量部、好ましくは20～100重量部である。この使用量が10重量部未満では、高粘度のため作業性、含浸性、耐食性能が悪化し、使用量が250重量部を超えると、十分な強度、耐熱性が得られず耐食FRPのマトリックスとして好ましくない。不飽和基を有するモノマーとしてスチレンモノマーを使用した場合、スチレンモノマーの一部又は全部を、クロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどのスチレン系モノマーや、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートなど他の重合性モノマーを本発明の主旨を損なわない範囲で代替し、使用することも可能である。

【0010】（B）成分の粉状充填材としては、無機充填材、有機充填材又はポリマーが挙げられ、無機充填材が好ましい。粉状無機充填材としては、例えばガラスフレーク、ガラス粉、ガラスビーズ、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン等の公知の充填材が使用できる。これらの無機充填材は一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせ使用することもできる。無機充填材の使用量は、（A）成分の樹脂100重量部に対して0～300重量部であるが、好ましくは0～200重量部である。無機充填材の配合量が300重量部よりも多い場合には樹脂組成物の粘度が高くなり、含浸性を損なうこと、樹脂内に泡が残り易くなることなどの問題が発生し、また品質も低下する。

【0011】粉状充填材として有機充填材又はポリマーを使用する場合は、低収縮剤としても効果のある、例えばポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンマイクロバルーン、ポリアクリロニトリルマイクロバルーン等を使用することが好ましい。これらを低収縮剤の効果を得る

7

ことを目的として使用する場合、その使用量は、(A)成分の樹脂100重量部に対して0~40重量部とすることが好ましく、特に好ましくは0~30重量部である。低収縮剤の使用量が40重量部を超える量では粘度が高くなりすぎて注型作業性を損ない、機械的強度などの物性も低下するおそれがある。

【0012】さらに本発明においては顔料を使用することができる。その種類の制限は特に無く、有機顔料又は無機顔料が使用可能である。顔料の配合量は、(A)成分の樹脂100重量部に対し、多くとも20重量部、好ましくは10重量部までの量である。

【0013】(C)成分の紫外光から近赤外光領域の範囲内のいずれかに感光性を有する光重合開始剤としては、従来公知のものが使用できるが、特に

①一般式(1)

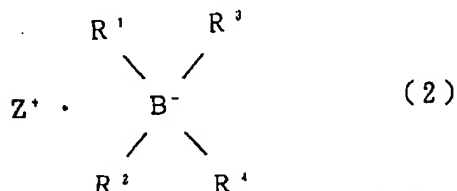


(式中、 D^+ は可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有するメチン、ポリメチン、シアニン、キサントゲン、オキサジン、チアジン、アリールメタン又はピリリウム系色素陽イオンであり、 A^- は各種陰イオンを示す。)で表される可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有する陽イオン色素と、

一般式(2)

【0014】

【化6】

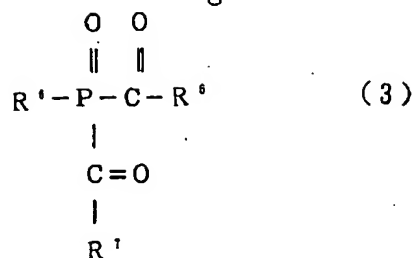


【0015】(式中、 Z^+ は任意の陽イオンを示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アシル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換シリル基を示す。)で表される有機ホウ素化合物からなる可視光領域あるいは近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤、

②一般式(3)

【0016】

【化7】

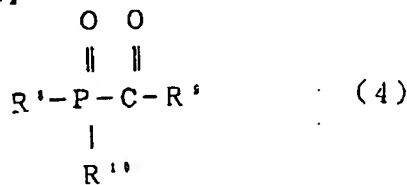


【0017】(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換複素環基を示す)で表されるビスアシルホスフィンオキサイド化合物からなる紫外光から可視光領域に感光性を有する重合開始剤、

③一般式(4)

【0018】

【化8】



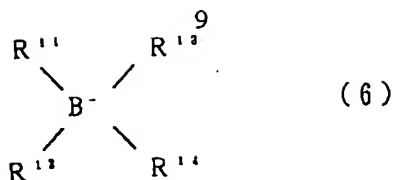
【0019】(式中、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換複素環基を示す。)で表されるアシルホスフィンオキサイド化合物からなる紫外光から可視光領域に感光性を有する光重合開始剤、並びに

④ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびこれらの誘導体から選ばれる紫外線重合開始剤から選ばれる光重合開始剤が好ましい。なお、本発明において、紫外光とは280~380nm、可視光とは380~780nm、近赤外光とは780~1200nmの波長領域の光線を指す。

【0020】①可視光領域あるいは近赤外光領域波長に感光性を有する光重合開始剤を構成する、一般式(1)で表される陽イオン色素のカウンターアニオンである A^- は、p-トルエンスルホネートイオン、有機カルボキシレートイオン、パークロレートイオン、ハライドイオン等の任意の陰イオンであるが、一般式(6)

【0021】

【化9】



【0022】(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アシル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換シリル基又は置換複素環基を示す。)で表される4配位ホウ素陰イオンが特に好ましい。

【0023】一方、一般式(2)における陽イオン「 Z^+ 」の例としては、4級アンモニウム陽イオン、4級ピリジニウム陽イオン、4級キノリニウム陽イオン、ジアゾニウム陽イオン、テトラゾリウム陽イオン、スルホニウム陽イオン、オキソスルホニウム陽イオン、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム等の金属陽イオン、フラビリウム、ピラニウム塩等の酸素原子上に陽イオン電荷を持つ(有機)化合物、トロピリウム、シクロプロピリウム等の炭素陽イオン、ヨードニウム等のハロゲニウム陽イオン、砒素、コバルト、パラジウム、クロム、チタン、スズ、アンチモン等の金属化合物の陽イオン等が挙げられる。本発明において、有機ホウ素化合物と近赤外光あるいは可視光吸収性陽イオン色素との組成比は、重量比で1/5~1/0.05(有機ホウ素化合物/陽イオン色素)が好ましく、特に好ましくは1/1~1/0.1である。色素の消色反応及びラジ

カル発生効率の観点から、一般には有機ホウ素化合物を陽イオン染料よりも多く用いることが好ましい。

【0024】一般式(2)で表される有機ホウ素化合物と、可視光あるいは近赤外光領域に感光波長を有する陽イオン色素とを組み合わせることにより、感光領域の波長の光照射を受けた色素が励起され、有機ホウ素化合物と電子授受を行うことで色素が消色すると共にラジカルが発生し、共存する重合性不飽和化合物の重合反応が起こる。この重合反応では、従来の紫外線重合反応などと異なり、発生ラジカルをコントロールしやすく、樹脂中の不飽和基の一部をラジカル重合した時点で容易に止めることができる。また、可視光あるいは近赤外光領域の長波長を使用するため、充填材や顔料などが添加された系においても容易に反応を進めることができるという特徴を有する。

【0025】上記陽イオン色素とホウ素系化合物との組み合わせの例は、特開平3-111402号公報、特開平3-179003号公報、特開平4-146905号公報、特開平4-261405号公報、特開平4-261406号公報、特開平5-194619号公報などに詳細な記載がある。陽イオン色素における「 D^+ 」の具体例を第1表及び第2表に示す。これらの陽イオン色素の中でも好ましくはシアニン系、スチリル系陽イオン色素及びトリアリールメタン系色素である。シアニン系、スチリル系陽イオン色素は、一般に有機ホウ素系化合物との電子授受が起こりやすいので本発明の反応を容易に起こしやすいなどの点で特に好ましい。

【0026】

【表1】

第 1 表 - 1

番号	化学構造	極大吸収波長 (TMPT)
1		820 nm
2		830 nm
3		822 nm
4		768 nm
5		748 nm

【0027】

* * 【表2】

第 1 表 - 2

番号	化学構造	極大吸収波長 (TMPT)
6		785 nm
7		828 nm
8		787 nm
9		819 nm
10		1080 nm

TMPTはトリメチロールプロバントリメタクリレートを表す。

【0028】

* * 【表3】

第 2 表 - 1

番号	化学構造	極大吸収波長 (溶媒の種類)
1		522 nm (アセト ニトリル)
2		528 nm (アセト ニトリル)
3		549 nm (アセト ニトリル)
4		559 nm (アセト ニトリル)
5		584 nm (アセト ニトリル)

【0029】

* * 【表4】

第 2 表 - 2

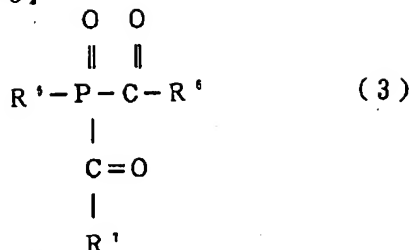
番号	化学構造	極大吸収波長 (溶媒の種類)
6		589 nm (アセト ニトリル)
7		613 nm (アセト ニトリル)
8		615 nm (アセト ニトリル)
9		632 nm (アセト ニトリル)

【0030】可視光重合開始剤としては、例えば山岡ら、「表面」, 27(7), 548(1989)、佐藤ら、「第3回 ポリマー材料フォーラム要旨集」、1B P18(1994)に記載のカンファーキノ、ベンジル、トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、メチルチオキサントン、ビスベンタジエニルチタニウムジ(ペンタフルオロフェニル)等の単独での可視光重合開始剤の他、有機過酸化触媒/色素系、ジフェニルヨードニウム塩/色素、ビスイミダゾール/ケト*50

*化合物、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物/水素供与性化合物、メルカプトベンゾチアゾール/チオビリリウム塩、金属アレーン/シアニン色素の他、特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリアルビスイミダゾール/ラジカル発生剤等の公知の複合開始剤系を挙げることができる。本発明においては、紫外光から可視光領域に感光性を有する光重合開始剤として、②一般式(3)

【0031】

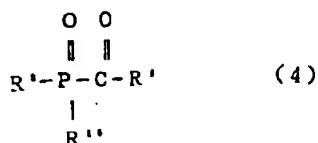
【化10】



【0032】(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換複素環基を示す)で表されるビスアシルホスフィンオキシサイド化合物又は③一般式(4)

【0033】

【化11】



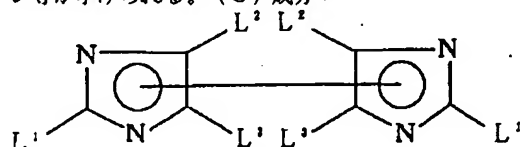
【0034】(式中、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アシル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基又は置換複素環基を示す。)で表されるアシルホスフィンオキシサイド化合物からなる光重合開始剤が使用される。これらの開始剤は、従来用いられているUV開始剤よりも長波長領域に感光性を有し(400nm以上の可視光領域)、光の透過性に優れる上、光照射により開裂してアシルラジカルとホスフィノイルラジカルを発生するので、従来用いられているUV開始剤よりも重合開始効率が高いとされている。これらは一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0035】上記一般式(3)で表されるビスアシルホスフィンオキシサイド化合物の具体例としては、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-ビフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2-ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-

-4-クロロフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,2-ジメトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-ドデシルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-オクタフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロ-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロ-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-フェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-ビフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-エトキシビフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2-ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-メトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシサイド等を挙げることができる。

【0036】上記一般式(4)で表されるアシルホスフィンオキシサイド化合物の具体例としては、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,6-ジフェニルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,6-ジメトキシベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,6-ジクロロベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,3,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2-フェニル-6-メチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,6-ジプロムベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,8-ジメチルナフタリン-1-カルボニル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、1,3-ジメトキシナフタリン-2-カルボニル-ジフェニルホスフィンオキシサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、2,6-ジメチルベンゾイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、2,6-ジクロロベンゾイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル等を挙げることができる。④の紫外線重合開始剤は、ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびこれらの誘導体から選ばれるが、誘導体の例としては、ベンゾイン系のものとして、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテ

ル、アセトフェノン系のものとして、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1,2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシジ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、ベンゾフェノン系のものとして、0-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキシ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。(C)成分*



(5)

【0039】(式中、 L^1 、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基を示す。)で表されるヘキサアリールビイミダゾール化合物からなる重合開始剤を組み合わせ使用することができる。ヘキサアリールビイミダゾール化合物の具体例としては、ビス(2,4,5-トリフェニル)イミダゾール、ビス(2-*o*-クロロフェニル-4,5-ジフェニル)イミダゾール、ビス(2-*o*,*p*-ジクロロフェニル-4,5-ジフェニル)イミダゾール、ビス(2-*o*-プロモフェニル-4,5-ジフェニル)イミダゾール等が挙げられる。

【0040】酸性化合物の具体例としては、例えば一般にプレnstetted酸として知られている無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられ、有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、アジピン酸、(メタ)アクリル酸、安息香酸、フタル酸類などのカルボン酸類、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸類等が挙げられる。また、フェノール、アルコール類などの水酸基含有化合物、各種チオール類などのメルカプト基を有する化合物、及びルイス酸として知られる電子対を受け取って共有結合を作り得る物質、例えば塩化アルミニウム、塩化第二スズ、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素なども用いることができる。また、これ以外にも酸性イオン交換樹脂、カーボンブラック、アルミナなど、固体表面に酸性の活性点を有する物質、あるいは塩化水素、亜硫酸ガスなど※50

*の紫外光から近赤外光領域の範囲内のいずれかに感光性を有する光重合開始剤の添加量は、(A)成分の樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部であり、一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせ使用することもできる。光重合開始剤の添加量が0.1重量部より少なすぎる場合は、十分に硬化できず、また光重合開始剤の添加量が10重量部を超えると、経済的に不利な上、硬化物の物性低下などが起こる。

10 【0037】本発明においては、(C)成分の紫外光から近赤外光領域の範囲内のいずれかに感光性を有する光重合開始剤に、上記一般式(2)で表される有機ホウ素化合物及び酸性化合物からなる重合開始剤、あるいは上記一般式(2)で表される有機ホウ素化合物、酸性化合物及び一般式(5)

【0038】

【化12】

※の酸性気体化合物も用いることができる。これらの酸性化合物の中で、(無水)マレイン酸、フマル酸、あるいはそれらのハーフエステル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸などの重合性不飽和基を有する酸性化合物あるいはそれらの官能基を有するオリゴマーあるいはポリマー類などが特に好ましい。さらにそのもの自体は酸性物質ではなく、加熱、空気中の水分、酸素などの作用により分解あるいは反応して酸性化合物を発生する化合物(潜在性酸性化合物)も用いることができる。また、光照射により分解して酸性化合物を発生する物質も知られており、例えば光カチオン重合開始剤と呼ばれている化合物などの光潜在性酸性化合物も用いることができる。光カチオン開始剤としては、ジアゾニウム化合物、スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物、金属錯体化合物金属錯体化合物など様々な化合物が知られており、「機能材料」1985年10月号5項、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、シーエムシー社1989年発行78ページなどに詳細な記述がある。これらの潜在性酸性化合物と呼ぶべき化合物の中では、入手の容易性、経済性、組成物中の安定性、操作性などを勘案すると光あるいは熱によって酸を発生する化合物が望ましい。さらに好ましくは熱によっての酸発生であり、特に加熱により分解して酸を発生する有機スルホニウム化合物が好適である。この有機スルホニウム化合物は一般に3個の置換基(アルキル基、アリール基など)を有するスルホニウム陽イオン部分と、対イオンである陰イオンとのイオン対から構成されるが、化合物の安定性、酸性化合物の発生能、

発生する酸性化合物の酸強度などの観点からスルホニウム塩の置換基の、少なくとも1個が(置換)フェニル基、(置換)ナフチル基などのアリール基であることが望ましい。例えば好ましい化合物としてトリフェニルスルホニウム、ジフェニルスルホニウムなどの陽イオン部分を持つスルホニウム化合物が挙げられる。重合開始剤が、上記一般式(2)で表される有機ホウ素化合物及び酸性化合物からなるものである場合、有機ホウ素化合物と酸性化合物との組成比は、重量比で0.1/5~5/0.1(有機ホウ素化合物/酸性化合物)が好ましく、特に好ましくは0.5/5~5/0.5である。また、この重合開始剤の使用量は、(A)成分の樹脂100重量部に対して0.01~20重量部であることが好ましく、特に0.05~15重量部が好ましい。重合開始剤が、上記一般式(2)で表される有機ホウ素化合物、酸性化合物及び上記一般式(5)で表されるヘキサアリールビミダゾール化合物からなるものである場合、有機ホウ素化合物と酸性化合物との合計とヘキサアリールビミダゾール化合物の組成比は、重量比で0.1/5~5/0.5(有機ホウ素化合物+酸性化合物/ヘキサアリールビミダゾール化合物)が好ましく、特に好ましくは0.5/5~5/0.5である。また、この重合開始剤の使用量は、(A)成分の樹脂100重量部に対して0.01~20重量部であることが好ましく、特に0.05~15重量部が好ましい。

【0041】本発明で用いる光重合開始剤として具体的には、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名: Darocur 1173、チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)とビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド(チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)とが75重量%/25重量%の割合で混合された商品名イルガキュア1700(チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名: イルガキュア184、チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)とビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド(チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)とが75重量%/重量25%の割合で混合された商品名イルガキュア1800(チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)、同様に50重量%/50重量%の割合で混合された商品名: イルガキュア1850(チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド(商品名: イルガキュア819、チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド(商品名 Lucirin TPO、BASF(株)製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

(商品名: Darocur 1173、チバスペシャルティーケミカルズ(株)製)と2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド(商品名: Lucirin TPO、BASF(株)製)とが50重量%/重量50%の割合で混合されたDarocur 4265(商品名)などがある。本発明においてはこれらを組合わせて使用してもよい。

【0042】注型硬化物を得るには、上記(A)、

(B)及び(C)成分に必要な応じて所望の成分を添加した光硬化性樹脂組成物を型枠などに注入し、これに280~1200nmの波長領域の光を照射し、光硬化性樹脂組成物を硬化させればよい。また、本発明の製造方法においては、光硬化樹脂組成物とモルタル等の他の材料との混合物を注型硬化させることもでき、他の材料の使用量は、光硬化性樹脂組成物100重量部に対して0~50重量部とすることが好ましく、0~30重量部が特に好ましい。光硬化に使用できる光源としては、280~1200nmの波長領域の光を出す光源であればよく、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、水銀灯、陽光ランプ、近赤外ランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、太陽光などを用いることができる。硬化のための光照射時間は、光源の有効波長域、出力、照射距離、組成物の厚さ等に応じて適宜選定され、一概に規定できないが、0.01時間以上、好ましくは0.05時間以上である。

【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明の内容を詳細にするが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例中の「部」は重量部を示す。

実施例1

ビスフェノールA型ビニルエステル樹脂リポキシR-806(昭和高分子(株)製)100部に、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン25重量%、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド75重量%からなる、紫外光から可視光領域に感光性を有するビスアシルホスフィンオキシサイド系重合開始剤(商品名: イルガキュア1800、チバスペシャルティーケミカルズ(株)製、以下I-1800と略す)2.5部を添加し、光硬化性樹脂組成物を得た。次に、厚さ5mmのガラス板で作製した枠の中に、厚さ3mmとなるように上記光硬化性樹脂組成物を注入し、可視光の光源である600Wメタルハライドランプを使用し、40cmの距離(波長380~450nmの照度=20mW/cm²)で20分間光照射して注型板を得た。得られた注型板について、JIS K6911による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定を行った結果、比較例の過酸化合物硬化による注型板とは異なる降伏値(降伏破断)を有し、且つ同じ引張強度において比較例の注型板よりも大きな伸び率

(破断)を示した。また、DMA法によるガラス転移温度 T_g の測定を行なった結果、比較例の過酸化物硬化による注型板と比べて約 10°C 高い数値を示し、耐熱性も向上していることが確認された。結果を第3表に示す。

【0044】比較例1

実施例1で用いた光重合開始剤I-1800の代わりに常温硬化触媒であるメチエチルケトンパーオキサイド(日本油脂(株)製、パーメックN)/ナフテン酸Co(Co:6重量%)=1.0部/0.5部を添加した常温硬化性樹脂組成物を使用し、常温硬化1日+ 120°C 2時間の条件で硬化させた以外は、全て実施例1と同じ条件で注型板を作製し、JIS K6911による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定及びDMA法によるガラス転移温度 T_g の測定を行った。結果を第3表に示す。

【0045】実施例2

ビスフェノールA型ビニルエステル樹脂リポキシR-806(昭和高分(株)製)100部に、紫外光から可視光領域に感光性を有するビスアシルホスフィンオキサイド系重合開始剤であるフェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキサイド(商品名:イルガキュア819,チバスペシャルティケミカルズ(株)製、以下I-819と略す)1.5部、及び1,1,5,5-テトラキス(p-ジフェニルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエニル・トリフェニル-n-ブチルポレート(昭和電工(株)製、以下IRBと略す。:近赤外光吸収性陽イオン色素)0.03部とテトラ-n-ブチルアンモニウム・トリフェニル-n-ブチルポレート(昭和電工(株)製、以下P3Bと略す。ホウ素化合物)0.15部からなる近赤外光重合開始剤を添加し、光硬化性樹脂組成物を調製した。次に、厚さ5mmのガラス板で作製した枠の中に、厚さ3mmとなるように上記光硬化性樹脂組成物を注入し、 $380\sim 1200\text{nm}$ の波長域を含む光源である1kWハロゲンランプ(商品名:AL-スポットライトALF-10,アールディエス(株)製)と可視光の光源である1kWメタルハライドランプを使用し、50cm距離(波長 $380\sim 450\text{nm}$ の照度 $=40\text{mW}/\text{cm}^2$)で10分間光照射して注型板を得た。得られた注型板について、JIS K6911による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定を行った結果、比較例の過酸化物硬化による注型板と比べて、同じ引張強度において大きな伸び率(破断)を示した。また、DMA法による T_g の測定を行なった結果、比較例の過酸化物硬化による注型板と比べて約 10°C 高い数値を示し、耐熱性も向上していることが確認された。結果を第3表に示す。

【0046】実施例3

フェノールノボラック型ビニルエステル樹脂リポキシH-630(昭和高分(株)製)100部に、可視光重合開始剤であるビス(2-オ-クロロフェニル-4,5

ージフェニル)イミダゾール及び2-メルカプトベンゾチアゾールを各々0.5部、P3Bを0.15部及び光/熱潜在性酸発生剤(スルホニウム化合物、商品名:C I-2855,日本曹達(株)製)1.0部を添加し、光硬化性樹脂組成物を調製した。次に、厚さ5mmのガラス板で作製した枠の中に、厚さ3mmとなるように上記光硬化性樹脂組成物を注入し、 $380\sim 1200\text{nm}$ の波長域を含む光源である1kWハロゲンランプ(商品名:AL-スポットライトALF-10,アールディエス(株)製)と可視光の光源である1kWメタルハライドランプを使用し、50cmの距離(波長 $380\sim 450\text{nm}$ の照度 $=40\text{mW}/\text{cm}^2$)で10分間光照射して注型板を得た。得られた注型板について、JIS K6911による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定を行った結果、比較例の過酸化物硬化による注型板と比べて、同じ引張強度において大きな伸び率(破断)を示した。また、DMA法による T_g の測定を行なった結果、比較例の過酸化物硬化による注型板と比べて約 10°C 高い数値を示し、耐熱性も向上していることが確認された。結果を第3表に示す。

【0047】比較例2

ビニルエステル樹脂リポキシH-630(昭和高分(株)製)100部に、常温硬化触媒であるパーメックN/ナフテン酸Co(Co:6%)=1.0部/0.5部を添加した常温硬化性樹脂組成物を使用し、比較例1と同様の操作で注型板を作製し、JIS K6911による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定及びDMA法による T_g の測定を行った。結果を第3表に示す。

【0048】実施例4

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂リゴラック1557(酸化:25,昭和高分(株)製)100部に、重合開始剤であるP3Bを1.5部、ビス(2-オ-クロロフェニル-4,5-ジフェニル)イミダゾール、(和光純薬工業(株)製)1.0部を混合し、光硬化性樹脂組成物を調製した。次に、厚さ5mmのガラス板で作製した枠の中に、厚さ3mmとなるように上記光硬化性樹脂組成物を注入し、樹脂が漏れない様にシールした後、 $380\sim 1200\text{nm}$ の波長域を含む光源である1kWハロゲンランプ(商品名:AL-スポットライトALF-10,アールディエス(株)製)を使用し、50cmの距離で20分間光照射して注型板を得た。得られた注型板について、JIS K6911による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定を行った結果、比較例の過酸化物硬化による注型板と比べて、同じ引張強度において大きな伸び率(破断)を示した。また、DMA法による T_g 測定を行なった結果、比較の過酸化物硬化と比べ、約 10°C 高い数値を示し、耐熱性も向上していることが確認された。結果を第3表に示す。

【0049】比較例3

不飽和ポリエステル樹脂リゴラック1557(昭和高分

子(株)社製)100部に、常温硬化触媒であるパーメックN/ナフテン酸Co(Co:6%)=1.0部/0.5部を添加した常温硬化性樹脂組成物を使用し、比較例1と同様の操作で注型板を作製し、JIS K69*

*11による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定及びDMA法によるTgの測定を行った。結果を第3表に示す。
【0050】
【表5】

第3表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例6
曲げ強度(MPa)	140	141	141	135	134
曲げ弾性率(GPa)	3.5	3.5	3.9	4.5	4.4
引張強度(MPa)	84	82	83	68	66
引張伸び率 (%)	最大荷重時	5.6	5.5	4.4	2.4
	破断時	7.6	7.2	—	—
Tg(℃)	144	142	174	125	124

【0051】

※ ※【表6】

第3表-2

	比較例1	比較例2	比較例3
曲げ強度(MPa)	139	139	132
曲げ弾性率(GPa)	3.4	3.7	4.4
引張強度(MPa)	83	84	67
引張伸び率 (%)	最大荷重時	4.2	3.2
	破断時	—	—
Tg(℃)	132	162	114

【0052】実施例5

ビニルエステル樹脂リポキシRF-300(昭和高分子(株)製)100部に、I-819を1.5部、IRBを0.03部及びP3Bを0.15部を添加し、光硬化性樹脂組成物を調製した。この光硬化性樹脂組成物100部に水酸化アルミニウムハイジライトHBT-320(昭和電工(株)製)180重量部を混合し光硬化性モルタル配合組成物を得た。次に、厚さ5mmのガラス板で作製した枠の中に、厚さ15mmとなるように上記光硬化性モルタル配合組成物を注入し、380~1200nmの波長域を含む光源である1kWハロゲンランプ(商品名:ALースポットライトALF-10,アールディエス(株)製)と可視光の光源である1kWメタルハライドランプを使用し、50cmの距離(波長380~450nmの照度=40mW/cm²)で20分間光照射して注型板を得た。得られた注型板を所定のサイズに切り出し、JIS K6911によるシャルピー衝撃強度、熱変形温度の測定を行った結果、比較例の過酸化物硬化による注型板と比べて高い値を示した。結果を第4表に示す。

【0053】実施例6

不飽和ポリエステル樹脂リブラック1557(昭和高分子(株)製)100部に、紫外線重合開始剤である2,3-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名:イルガキュア651,チバスペシャルティー★50

★ケミカルズ(株)製)を1.5部を添加し、光硬化性樹脂組成物を調製した。次に、厚さ5mmのガラス板で作製した枠の中に、厚さ3mmとなるように上記光硬化性樹脂組成物を注入し、樹脂が漏れないようにシールした後、紫外線の光源であるベルト式1kW高圧水銀灯(1pass=60mJ/cm²)でUV照射したところ30passで裏面まで硬化し、注型板を得た。得られた注型板について、JIS K6911による曲げ強度、引張強度、伸び率の測定を行った結果、比較例3の過酸化物硬化による注型板と、同様の引張強度で大きな伸び率(破断)を示した。また、DMA法によるTg測定を行なった結果、比較例3の過酸化物硬化による注型板と比べ、約10℃高い数値を示し、耐熱性も向上していることが確認された。結果を第3表に示す。

【0054】比較例4

ビニルエステル樹脂リポキシRF-300(昭和高分子(株)製)100部に、常温硬化触媒であるパーメックN/ナフテン酸Co(Co:6重量%)=1.0部/0.5部を添加した常温硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物100部に水酸化アルミニウムハイジライトHBT-320(昭和電工(株)製)180部を混合して得たモルタル配合組成物を、実施例4と同様のガラス板枠中に注入し、常温硬化1日+120℃2時間の条件で硬化した以外は、全て実施例4と同じ条件で注型板を作製し、JIS K6911によるシャルピー衝撃

強度、熱変形温度の測定を行った。結果を第4表に示す。 * 【0055】

* 【表7】
第 4 表

	実施例 5	比較例 4
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)	3.6	2.3
熱変形温度 (℃)	105	91

【0056】

※が大きく、韌性の高い注型硬化物を製造することができ

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性があり、伸び率※10 る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 PA07 PA09 PA13 PA15 PB06
PB22 PC02 PC08 QB12 QB20
SA02 SA22 SA32 SA42 SA82
SA84 SA87 SA88 TA06 UA01
VA01 WA07
4J027 AB02 AB06 AB07 AE02 AE03
AF06 CB10 CC04 CC05 CD01